(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特期2003-55667 (P2003-55667A)

(43)公開日 平成15年2月26日(2003.2.26)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコート (参考) 4H012

C10B 57/04

57/06 57/08 C 1 0 B 57/04

57/06

57/08

審査請求 未請求 請求項の数4 () L (全 6 頁)

(21)出顧番号

(22) 川瀬日

特臘2001-248203(P2001-248203)

平成13年8月17日(2001.8.17)

(71)出顧人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 近田 司

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72)発明者 野村 正勝

兵庫県川西市花屋敷1丁目21番18号

(74)代理人 100083585

弁理士 穂上 照忠 (外1名)

Fターム(参考) 4H012 MA01 PA01 QA01 QA02

(54) 【発明の名称】 高炉用コークスの製造方法

(57)【要約】

【課題】褐炭のような劣質炭を用いて高炉用コークスを 製造する方法を提供する。

【解決手段】褐炭のような劣質炭を媒体液中で圧力を1 ~20MPa、温度を400°C以下として熱処理した後、熱処理 炭と媒体液とを分別した後、該熱処理炭を配合炭の一部 に代えてコークス炉に装入して乾留する。その熱処理炭 に粘結性補填材を混合すること、媒体液として蒸気圧が 1MPaを超える温度が400℃以下である物質または水を使 用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】劣質炭を圧力が1~20MPa、温度が400℃以下の媒体液中で熱処理した後、媒体液と熱処理炭とを分別し、該熱処理炭を配合炭に加えてコークス炉に装入して乾留することを特徴とする高炉用コークスの製造方法。

【請求項2】劣質炭を圧力が1~20MPa、温度が400℃以下の媒体液中で熱処理した後、媒体液と熱処理炭とを分別し、該熱処理炭と配合炭との混合物に粘結性補填材を加えてコークス炉に装入して乾留することを特徴とする高炉用コークスの製造方法。

【請求項3】蒸気圧が1MPaを超える温度が400℃以下の 媒体液を用いることを特徴とする請求項1または2に記載の高炉用コークスの製造方法。

【請求項4】媒体液が水であることを特徴とする請求項 1または2に記載の高炉用コークスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、高炉用コークスの製造方法に関し、特に褐炭のような劣質石炭(劣質炭)を多量に使用して良品質のコークスを製造する方法に関する。

[0002]

【従来の技術】高炉用コークスを製造する室炉式コークス炉は、石炭を乾留するための炭化室と炭化室に熱を供給するための燃焼室とが交互にサンドイッチ状に配列された炉である。その炭化室の大きさは、例えば高さが6~7m、長さが15~17m、幅が0.45m程度であり、いずれも煉瓦で構築されている。このようなコークス炉において、例えば20~40トンの原料石炭が一度に炭化室に装入され、約1000℃の温度で約24時間加熱されて乾留され、コークスとなって炉から排出される。コークス炉から排出された赤熱コークスは、次いで散水による湿式冷却、あるいは不活性ガスによる乾式冷却によって消火および冷却が行われる。

【0003】コークス製造用の原料である石炭は、その性状あるいは用途などによって種々の形に分類されている。最も多用されている分類方法は、石炭化度によるものと、粘結性によるものである。石炭化度による分類では、褐炭、瀝青炭および無煙炭に分類される。また、粘結性による分類では、非微粘結炭と粘結炭とに分類される。石炭化度とは、根源植物が石炭化作用を受けて石炭に転換する過程のいわば進行度合を示すものであり、石炭化が進行するとともに褐炭から無煙炭に向かって変化する。一方、粘結性とは、高炉用コークスの製造を目指す場合に使用される分類基準である。

【0004】高炉用コークスとして具備すべき性状のひとつは、塊状であることである。この塊状のコークスを得るためには、乾留過程において石炭が一度溶融する必要がある。その溶融する(軟化溶融する)性質を持つ石

炭を粘結炭といい、そして全く溶融しない、あるいはほとんど溶融しない石炭を非微粘結炭と称している。良質の高炉用コークス製造のために不可欠な軟化溶融性を有する石炭は、石炭化度で分類した石炭のうちの瀝青炭の一部であり、それ以外の瀝青炭(亜瀝青炭とも称する)あるいは無煙炭や褐炭は全く粘結性を示さない。

【0005】したがって、高炉用コークスを製造するために使用できる石炭は非常に限定されており、そのためより広範囲の石炭を使用するための工夫が試みられている。例えば、①特開平6-184544号公報には、粘結性の低い石炭をコークス原料とするためのバインダー(粘結性補填材)の製造方法として、タールに酸化性または不活性雰囲気で放射線照射処理を施す方法の発明が開示されている。また、特開平8-165474号公報には、石炭を乾燥中に微粉を分離、回収して、その微粉を塊成し、その塊成炭を残りの乾燥した石炭と混合してコークス炉に装入することにより、装入嵩密度を増大させる方法の発明が開示されている。しかし、これらの発明は、石炭の利用方法の改善であり、石炭自身の性状改善を目指したものではないので、利用できる非微粘結炭の量には自ずと限界がある。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】石炭資源の約半量を占める褐炭や亜瀝青炭などの低石炭化度炭(この明細書では、これらの石炭を総称して「劣質炭」という)は、酸素や硫黄、窒素などのヘテロ元素含有量が高く、また孔隙率(気孔率)も高い。このような性状を有する低石炭化度炭(劣質炭)、特に褐炭を高炉用コークスを製造するための配合炭の一部として使用すると、その添加量が少量であっても製品コークスの強度が急激に低下してしまう。そのため、このような劣質炭を高炉用コークスの原料に使用するプロセスは、これまでほとんど実用化されていない。

【0007】本発明の目的は、コークスの製造には不適当とされている劣質炭を配合炭として使用する高炉用コークスの製造方法を提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、コークス を製造する配合炭に劣質炭を使用した場合、コークス強 度が低下する原因について検討した。

【0009】高品質の高炉用コークスが得られる粘結炭(良質炭)は、乾留温度400~500℃の間で軟化溶融状態を呈し、この温度範囲では熱分解反応によって巨大分子の固体石炭から液状の低分子成分が生成する。この低分子成分は、熱分解反応によって当初発生する低分子ラジカルが水素で安定化されることによって生成すると考えられる。このため、軟化溶融状態を呈するか否かはラジカル安定化に寄与できる水素(移動性水素とも称する)が、どれだけ石炭中に存在するかが大きな鍵となる。

【0010】劣質炭においては、分子中に多く含まれる

酸素または酸素官能基の含有量が高いため、酸素または 酸素官能基が移動性水素と優先的に反応する。このため、軟化溶融域(熱分解反応域)で有効に作用すべき移動性水素量が不足している状態を引き起こす。すなわち、劣質炭中の酸素または酸素官能基は、ラジカル安定化を阻害する液状の低分子成分を生成することができない。また、多孔質であることは、一般的に反応活性点(熱分解反応活性点)の増加を招くため、移動性水素の消費が更に加速され、軟化溶融性発現のためのラジカル安定化を阻害していると考えられる。

【0011】このように、劣質炭の高酸素含有量や多孔質という性状が高品質な高炉用コークスを製造するための軟化溶融性に対して、悪影響をもたらしていることが明らかとなった。

【0012】高炉用コークスを製造するための配合炭として褐炭が使用できない原因は、褐炭は酸素含有率が高いことと、多孔質性であるために、高反応性であることである。したがって、劣質炭の反応性を抑制することができれば、高炉用コークスを製造するための配合炭として利用できる、と考えた。このような考えのもと、種々実験を行い、劣質炭を高圧の液体中で熱処理すれば反応性を抑制することができることを見いだし、本発明を完成した。

【0013】本発明の要旨は、下記の高炉用コークスの 製造方法にある。

【 O O 1 4 】劣質炭を圧力が1~20Ma、温度が400℃以下の媒体液中で熱処理した後、熱処理炭と媒体液とを分別した後、その熱処理炭を配合炭に加えてコークス炉に装入して乾留する高炉用コークスの製造方法。

【0015】上記の熱処理炭と配合炭との混合物に粘結性補填材を加えることが望ましく、また蒸気圧が1MPaを超える温度が400℃以下の媒体液または水を使用するのが望ましい。

【0016】本発明方法の熱処理に供する劣質炭は、褐炭、または褐炭よりも石炭化度が進行した亜瀝青炭である。これらの劣質炭は、必要に応じて適宜粉砕した後、媒体液と混合されて、熱処理に供される。

[0017]

【発明の実施の形態】本発明者らは、劣質炭と良質炭と の熱分解反応時の挙動を比較、検討し、次に示すことを 明らかにした。

【0018】図1(a)は劣質炭の断面を示す図、(b)は良質炭の断面を示す図、(c)は劣質炭の熱分解反応を説明するための模式図である。

【0019】劣質炭1は、図1(a)に示すように、気孔3が数多く存在する。一方、良質炭は、図1(b)に示すように、気孔が少ない。また、劣質炭には、酸素または酸素官能基5の含有量が良質炭よりも多いため、熱分解反応性が高い。図1には、酸素官能基として(-000H、カルボキシル基)である例を示した。

【0020】劣質炭の熱分解反応は、図1(c)に示すように、反応サイトを形成しやすい気孔3内では、酸素官能基5の離脱、タール4の生成およびタールの渗み出し現象が生起する。そして、通常、これらの熱分解反応物は、容易に劣質炭外に放出されてしまう。これを防ぐため、本発明では、熱分解反応の本反応を抑制することを考えた。すなわち、劣質炭を前駆的反応によって図1(c)に示すように、タール4の一部を滲み出させ、気孔出口部を閉塞または小さくして、熱分解反応を生起しにくくすることである。また、もう一つの方法は、開口部の出口にバリアを築くことであり、媒体液を高圧にすることである。

【0021】媒体液は、下記の**①~④**の働きをする。す なわち。

- ①熱処理用石炭への熱伝達媒体であること、
- ❷高圧力を発生させ得ること、
- 3 熱分解生成物の拡散を抑制すること、
- **④連続プロセスの場合には劣質炭を反応系へ搬送できる**こと。

【0022】このような媒体液は、蒸気圧が1MPaを超える温度が400℃以下の液体であればよい。このような性状を示す液体として、水、メチルナフタレン油などが挙げられる。物質の蒸気圧は、実測できるが、一般的には液体の沸点と良好に相関しており、例えば沸点が200~220℃の物質は、温度350℃において約1MPaの蒸気圧である。また、水は、温度180℃で蒸気圧が約1MPaに達し、360℃前後で約20MPaである。

【0023】媒体液と混合された劣質炭は、スラリー状となって熱処理される。次に、熱処理条件を限定した理由について説明する。

【 O O 2 4 】熱処理温度:400℃以下

本発明の劣質炭の熱処理は、図1の(c)を用いて前述したように、前駆的反応によってタール4の一部を滲み出させ、気孔の出口を小さくすることである。このため、熱処理温度が400℃を超えると、劣質炭(石炭)の熱分解が活発になりすぎて好ましくない。また、処理温度の下限は特に限定しないが、低すぎると反応が生起しないので約250℃以上とするのが望ましい。

【0025】熱処理時間:熱処理時間は、熱処理温度との兼ね合いで決定され、温度が高ければ短く、低ければ 長時間を必要とする。したがって、熱処理時間は、特に 限定されないが、生産性の面から短時間、望ましくは1 時間以内である。

【0026】熱処理時の圧力:1~20MPa

劣質炭(褐炭)を熱処理すると、石炭構造の中で最も反応しやすい部分から分解反応が生起する。初期の反応の大部分は、酸素または酸素官能基の関与した反応である。反応の結果、図1(c)に示すように、ガス(H、移動性水素)や液状の生成物(タール4)が生成する。これらの生成物は、拡散に制約がなければ熱処理中の劣質炭1

(褐炭)から容易に離散してしまうことになる。

【0027】本発明の方法によれば、この反応生成物、特に液状生成物の多くが熱処理中の劣質炭中に残存する。これらが残存することにより、熱処理中の劣質炭中の気孔を塞ぐ働きをする。この気孔閉塞の機構は、明らかではないが、熱分解によって生成、滲み出たタール状の液状物は気孔内に充満するが、気孔の出口周辺では圧力をもった媒体液にその出口を塞がれ、気孔内で固化すると考えられる。

【0028】本発明の方法では、熱処理によって生成した液状物が拡散、散逸することを抑止するため、反応域を高圧に維持する。反応域の圧力が1MPa未満では、液状物の拡散抑止効果を発揮することができない。反応域の圧力は、高いほど効果的であるが、装置コストが高くなり、また高圧になるに従って拡散抑止効果が飽和するので、上限を20MPaとした。したがって、反応域の圧力は、1~20MPaとした。

【0029】反応域の高圧力を維持するのは、第三物質として高圧ガス(たとえば、窒素ガス)を反応系内へ導入することによって可能である。また、反応材料自身が高圧力(蒸気圧による自生圧)を発生できれば経済的で好ましい。石炭は、温度400℃以下では大きな相変化を起こさないので、このような自生圧の発生は望み得ない。一方、媒体液は、温度に応じた蒸気圧を発生させることが可能である。

【0030】上記の熱処理条件に設定された反応域(反応容器)に劣質炭が導入されると、劣質炭の反応性の高い部分が熱分解し、カルボキシル基、カルボニル基、エーテル基等由来のCOxを主成分とした少量のガス成分が発生し、劣質炭中の酸素含有量が低下する。また、気孔の一部が閉塞されることにより、反応性が低下する。このようにして劣質炭は、熱分解によって改質され、軟化溶融過程での移動性水素の消費が抑制される。以下、実施例により、更に詳しく説明する。

[0031]

【実施例】(実施例1)表1に示す劣質炭(褐炭を粉砕したもの)と表2に示す媒体液とを質量比1:2の割合で混合してスラリーとなし、これを内容積5リットルのオートクレーブに充填して反応温度、圧力(基本的には媒体液の蒸気圧からなる自生圧)、時間を種々変化させて熱処理をおこなった。熱処理後の試料は、オートクレーブから定量的に回収し、遠心分離および必要に応じてア

セトン洗浄を行って熱処理炭を回収した。なお、同一熱処理条件における回収熱処理炭の量が5kg以上となるまで、同一条件でのオートクレーブ試験を繰り返した。このようにして得られた熱処理炭と通常の高炉用コークスを製造するための配合炭とを、質量比15:85の割合で均一に混合し、これを石炭充填量が30kg規模の小型乾留試験炉に充填し、炉温1150℃、乾留時間20hrの条件で乾留を行い、コークスを製造した。配合炭は、表3に示すような値になるように配合した。

[0032]

【表1】

表 1

工業分析值(%,dry coal)		元素分析值 (%,dry coal)					
灰分	揮発分	С	Н	N	S	Odiff.	
1.8	48.8	74.9	4.7	1.2	0.1	17.3	

[0033]

【表2】

表 ?

媒体液	蒸気圧 IMPa 時の沿度(*C)
メチルナフタレン油	380
アントラセン油	445
水	181

[0034]

【表3】

35 '

工業分析値(質量%)			最高流動度	平均反射率	
水分	灰分	揮発分	(log ddpm)	(%)	
8.2	8.2	28.3	2.6	1.05	

【0035】得られたコークスについて、常法の冷間での回転ドラム試験を行い、150回転後のコークス強度(DI)を測定した。それらの結果を表4に示す。コークス強度(DI)が80%以上のものを、高炉用として使用できるコークスとした。なお、表3に示す配合炭だけを乾留したコークスの強度は、84.5%であった。

[0036]

【表4】

表 4

⊠ 分	武 験 No.	劣質炭の熱処理条件				
		媒体液	温度 (℃)	圧力 (MPa)	時間(br)	DI (%)
発	1	水	350	16.5	0.5	82.3
明	2	"	330	12.8	1.0	81.6
#1	3	メチルナフタレン油	400	13	0.5	82.2
	4	"	360	1.2*	0.5	82.1
比	5	無処理	_	_	-	73.4
較	6	メチルナフタレン油	420	2.0	0.5	73.3
例	7	"	360	0.8	0.5	73.6
	8	アントラセン油	400	0.5	0.5	73.8
渺	除	メチルナフタレン油	400	1.5	3.0	75.1

【0037】発明例の試験No.1のコークスは、水を媒体液として褐炭を350℃(内圧:16.5MPa)で0.5時間保持する熱処理を施し、この熱処理炭を配合炭と混合し、乾留して製造した。このコークスのコークス強度DIは、82.3%であった。

【 0 0 3 8 】 発明例の試験No.2のコークスは、水を媒体液として褐炭を330℃ (内圧:12.8MPa)で1.0時間保持する熱処理を施し、この熱処理炭を配合炭と混合し、乾留して製造した。このコークスのコークス強度DIは、8 1.6%であった。

【0039】発明例の試験No.3のコークスは、媒体液をメチルナフタレン油として褐炭を400℃(内圧:1.3MPa)で0.5時間保持する熱処理を施し、この熱処理炭を配合炭と混合し、乾留して製造した。このコークスのコークス強度DIは、82.2%であった。

【 ○ ○ 4 ○ 】 発明例の試験No. 4のコークスは、オートクレーブ内の初圧を窒素ガスによって0.2MPaとして、媒体液をメチルナフタレン油として360℃(内圧: 1.2MPa)で0.5時間保持する熱処理を施し、この熱処理炭を配合炭と混合し、乾留して製造した。このコークスのコークス強度DIは、82.1%であった。

【0041】これらの発明例に示すコークスは、高炉用 コークスとして使用可能である。

【0042】これに対して比較例の試験No.5のコークスは、表1に示す褐炭を無処理のまま配合炭と混合し、乾留して製造した。このコークスのコークス強度DIは、73.4%であった。

【0043】試験No.6のコークスは、媒体液をメチルナフタレン油として420℃(内圧:2.0MPa)で0.5時間保持する熱処理を施し、この熱処理炭を配合炭と混合し、乾留して製造した。このコークスのコークス強度DIは、73.3%であった。これは、熱処理温度が420℃と高いため、褐炭が過度に熱分解されたためと考えられる。これ

を裏付けるため、熱処理炭の揮発分を測定したところ、試験No.3の場合の熱処理炭では、揮発分は48.7%であり原炭(表1に示す劣質炭)の値とほぼ同様であったが、試験No.6の場合の熱処理炭では、揮発分量は42.1%であり原炭(表1に示す劣質炭)と比較して明らかに低下していることが明らかになった。これにより、試験No.6の場合には、劣質炭を熱処理することによって熱分解反応が生起していることが確認された。

【0044】試験No.7のコークスは、媒体液をメチルナフタレン油として360℃(内圧:0.8MPa)で0.5時間保持する熱処理を施し、この熱処理炭を配合炭と混合し、乾留して製造した。このコークスのコークス強度DIは、73.6%であった。これは、処理圧力が0.8MPaと低いため劣質炭の改質が進行しなかったと考えられる。

【0045】試験No.8のコークスは、媒体液をアントラセン油として400℃で0.5時間熱処理し、この熱処理炭を配合炭と混合し、乾留して製造した。このコークスのコークス強度DIは、73.8%であった。これは、アントラセン油の蒸気圧が1MPaのときの温度は、表2に示すように445℃であるため、400℃では内圧力が0.5MPaと低いためである。

【0046】これらの比較例のコークスは、高炉用として使用できないものであった。

(実施例2)実施例1の試験No.1で得た熱処理炭と配合炭との混合物に、さらに粘結性補填材(表5に示す石油系ピッチ)を10質量%添加、混合した後、乾留試験を行った。ここで得られたコークスの強度を測定したところ、DIは85.0%となり、試験No.2の場合より更に高強度のコークスが得られた。この様な粘結性補填材と熱処理炭および配合炭との混合が、コークス強度に対して非常に効果的であることがわかった。

[0047]

【表5】

表 5

海剤	抽出(質量%)	軟化点	* 50.15.45*	
ヘキサン不溶分量	テトラヒドロフラン不溶分量	(C)	芳香族性指数	
80.9	42.8	17/	0.74	

[0048]

【発明の効果】本発明方法では、褐炭のような劣質炭は、媒体液中で圧力を1~20MPa、温度を400℃以下として熱処理することによって改質される。この熱処理炭を配合炭の一部として用いた場合、乾留時の軟化溶融過程で移動性水素の消費が抑制される。これにより、冷間回転ドラム試験強度DIが80%以上のコークスが得られ、高炉用コークスの製造に褐炭のような劣質炭を使用することができるようになる。また、本発明の方法によれば、

熱処理炭に粘結性補填材を混合することにより、さらに 冷間回転ドラム試験強度DIを高めることができる。

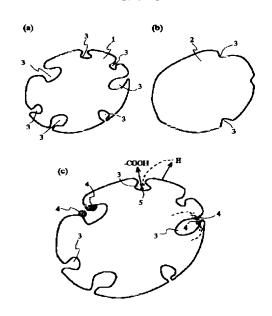
【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は劣質炭の断面を示す図、(b)は良質炭の断面を示す図、(c)は劣質炭の熱分解反応を説明するための模式図である。

【符号の説明】

- 1. 劣質炭 2. 良質炭 3. 気孔 4. タール
- 5. 酸素官能基

【図1】









Fuel 81 (2002) 1463-1469

The effect of extraction condition on 'HyperCoal' production (1)—under room-temperature filtration [☆]

T. Yoshida^a, T. Takanohashi^{a,*}, K. Sakanishi^a, I. Saito^a, M. Fujita^b, K. Mashimo^b

*Institute for Energy Utilization, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki-ken 305-8569, Japan

**College of Science and Technology, Nihon University, 1-8 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308, Japan

Received 11 May 2001; revised 29 November 2001; accepted 29 November 2001; available online 10 April 2002

Abstract

In order to produce ashless coal (HyperCoal) in a high yield, extractions with several organic solvents—tetralin, 1-methylnaphthalene, dimethylnaphthalene and light cycle oil (LCO) at 200–380 °C were conducted for various ranks of coals, and subsequent solid/solution separation was done at room temperature. LCO was found to be a useful, cost-effective solvent, since it gave similar extraction yields to three other reagent solvents. The extraction yield for Illinois No. 6 coal gradually increased over 200 °C, and a significant increase in extraction yield was observed from 350 to 360 °C. We succeeded in producing ashless coal with less than 0.1% in ash content for seven of nine coals used in this study. © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Ashless coal; Thermal extraction; Cost-effective solvent; Mild condition; Coal rank

1. Introduction

Coal emits a large amount of CO₂ per joule compared to other fossil fuels when it burns. However, the role of coal as an energy source is important because of its large and widedistributed reserves and concern about energy security. Thus, more efficient coal utilization to minimize CO₂ emission is strongly required. In power generation using coal, combined cycle systems, such as the PFBC (pressurized fluidized bed combustion) and IGCC (integrated gasification combined cycle) systems, which consists of gas and steam turbines are proposed to achieve higher net power output. However, there are still serious problems such as turbine blade erosion, corrosion and fouling due to deposited ash from coal during firing, although attempts to solve these problems are being made. Therefore, it is advantageous for mineral matter (ash) in coal to be removed before being injected into gas turbines.

So far, removal of ash from coal using acids or alkalines has been attempted by ultra clean coal (UCC) projects in Australia, for example. However, the treated coal still contains ash by 0.1–0.7%, which is not a sufficient level for injecting the treated coal directly into gas turbines, and the cost of the treatment is expensive.

Unlike inorganic solvents, when organic solvents are used for coal extraction, only organic components in the coal are extracted, however, the amount of the extract (extraction yield) is usually quite low at room temperature. In contrast, it has been reported that N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) dissolved more than 60% of coal at its boiling temperature (202 °C) [1]. In addition, Iino et al. reported that a 1:1 mixture (by volume) of carbon disulfide and NMP (CS₂/NMP mixed solvent) gave more than a 60% extraction yield for some bituminous coals even at room temperature [2], and no ash was detected in the extract [3]. Ouchi et al. carried out thermal extraction of bituminous coals with quinoline at 350 °C in an autoclave under 1 MPa of nitrogen, and nearly an 80% extraction yield was obtained [4]. Recently, Miura et al. reported that about a 70% extraction yield was obtained with tetralin for Illinois No. 6 coal using a flow-type extractor [5]. Okuyama et al. also reported that the thermal extraction yield with NMP for Berau subbituminous coal significantly increased over 300 °C, although a large amount of NMP remained in the extract [6]. Moreover, nearly a 50% extraction yield with no ash content was obtained when coal was treated with NMP at 300 °C in our preliminary work [7]. More convenient and recyclable extraction solvents are required to develop a highly economical commercial plant. In addition, no hydrogen sources should be used as a solvent, because large CO₂ emission can never be avoided during hydrogen production

0016-2361/02/\$ - see front matter © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved. PII: \$0016-2361(02)00068-6

^{*} Corresponding author. Tel.: +81-298-61-8441; fax: +81-298-61-8408. E-mail address: toshi-takanohashi@aist.go.jp (T. Takanohashi).

th Published first on the web via Fuelfirst.com—http://www.fuelfirst.com